

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10130184
PUBLICATION DATE : 19-05-98

APPLICATION DATE : 01-12-97
APPLICATION NUMBER : 09330526

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : UEDA KUNIMASA;

INT.CL. : C07C 43/12 C07C 41/06

TITLE : PRODUCTION OF MONO-OR TETRAFLUOROETHYL TRIFLUOROMETHYL ETHER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain the subject compound useful for producing cooling media or inhalant narcotics in high yield and selectivity by reaction of (trifluoro) ethylene with trifluoromethyl hypofluorite in the absence of ultraviolet rays or any catalyst.

SOLUTION: This compound is obtained by reaction of (A) a mixture of ethylene and trifluoroethylene in any ratio with (B) trifluoromethyl hypofluorite of the formula CF_3OF pref. at -100 to 20°C in the absence of ultraviolet rays or any catalyst. Thus, this method affords sufficiently high reaction rate and also improved selectivity for the aimed compound through suppressing decomposition reaction process.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE IS BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130184

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 C 43/12
41/06

C 0 7 C 43/12
41/06

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-330526
(62) 分割の表示 特願平1-215010の分割
(22) 出願日 平成1年(1989) 8月23日

(71) 出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(72) 発明者 関屋 章
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内
(72) 発明者 植田 邦政
山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化
学株式会社内
(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 モノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 モノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 CF_3OCHF_2 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$) を収率よく且つ高選択率で製造する方法の提供。

【解決手段】 紫外線又は触媒を用いずに、エチレン又はトリフルオロエチレンあるいはこれらの混合物とトリフルオロメチルハイポフルオライト (CF_3OF) を反応させることを特徴とするモノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】紫外線又は触媒を用いずに、エチレン又はトリフルオロエチレンあるいはこれらの混合物とトリフルオロメチルハイポフルオライト (CF_3OF) を反応させることを特徴とするモノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、モノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】パーフルオロエチルメチルエーテル (すなわち、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) は、冷媒 (例えば、米国特許第3、362、180号明細書、同3、394、878号明細書参照) や吸引麻酔剤 (Bagnall, et al., J. Fluorine Chem., 1979, 13, 123; 参照) などとして有用である。パーフルオロエチルメチルエーテルの従来の製造方法としては、

①エチレングリコール類あるいは1, 4-ジオキサン類の電解フッ素化による方法 (Berenblit, et al., 1974, 10, 2031; Zh. HPrikl. Khim., 1975, 48, 2206; あるいは、Zh. Prikl. Khim., 1980, 53, 858)、及び

②二フッ化二酸素 (O_2F_2) とテトラフルオロエチレンを反応させる方法 (Holzmann, et al. Inorg. Chem., 1962, 1, 972) が知られている。しかしながら、この①の方法では、パーフルオロエチルメチルエーテルの収率では、約1%程度と著しく低いという問題点がある。また、上記の②の方法では、パーフルオロエチルメチルエーテルの収率は該論文に记载がないので不明であるが、該エーテルのほかに7種類の副生物が生じており、選択性が著しく低いなどの問題点がある。すなわち、従来のパーフルオロエチルメチルエーテルの合成法は、収率や選択性の点からみても全く実用的なものではない。なお、フッ素ガスを用いるパーフルオロエチルメチルエーテルの製造方法は、いままで知られていなかった。パーフルオロエチルメチルエーテルの製造方法において、その原料化合物 (又は中間原料化合物) として用いることができるテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ と $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$) の従来の製造方法としては、以下の方法が知られている。

(a) β -メトキシプロピオン酸エステル類の電解フッ素化により、 $\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ と $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ の混合物を得る方法 (Berenblit, et al., Zh. Org. Khim., 1976, 12, 767)、(b) フッ化カリウムの存在下で、トリフルオ

ロメトキシトリフルオロエチレンとフッ化水素との反応により $\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ を得る方法 (Gubanov, et al., Zh. Obschch. Khim., 1964, 34, 2802)、(c) パーフルオロー (β -メトキシプロピオン酸ナトリウム塩) の熱分解方法 (170°C) により $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ を得る方法 (Gubanov, et al., Zh. Obschch. Khim., 1964, 34, 2802)、(d) パーフルオロー (β -メトキシプロピオン酸ナトリウム塩) の電解脱炭酸反応によって、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ を得る方法 (Berenblit, et al., Novosti Elektrokhim. Org. Soedin. Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Elektrokhim., Org. Soedin. 8th. 1973, 31)、(e) パーフルオロー (2-メトキシプロピルパーオキサイド) の熱分解反応によって $\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ を得る方法 (Komendantov, et al., Zh. Vses. Khim. O-va., 1984, 29, 113)。しかしながら、これらはいずれも電解反応又は熱分解反応であるので収率が低かったり (しかし、上記の (c) の論文には収率の記載はない。)、副生物が多く選択性が著しく低いなどの欠点がある。また、(f) CF_3OF とオレフィンの反応に関する報告 (Johri, et al., J. Org. Chem., 1983, 48, 242) はあるが、 CF_3OF とトリフルオロエチレンとの反応は示されていない。本発明のパーフルオロエチルメチルエーテルの原料化合物の1種である $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ の従来の製造方法としては、以下の方法がある。

(g) フッ化水素の存在下で、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOF}$ と四フッ化硫黄との反応により、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ を得る方法 (Aldrich, et al., J. Org. Chem., 1964, 29, 11)、(h) 紫外線の照射下でのエチレンと CF_3OF との反応により $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ を得る方法 (Allison, et al., J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1089)。上記 (g) の方法は、原料化合物が複雑で一般に入手しにくいので工業的製造方法としての実用性に乏しい上に、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ の収率も18%程度と余り高くないなどの問題点がある。一方、上記の (h) の方法は、紫外線を用いたものであり、工業的製造方法としては不利である。なお、この (h) の論文には収率の記載はないが、一般に紫外線照射などの放射線反応は概して収率及び選択率が低いことが知られている。何れにしても、従来、紫外線照射を用いない状態或いは無触媒下でのエチレンと CF_3OF の反応は知られていなかった。また、先の (f) の報告にも CF_3OF とエチレンとの反応は知られていない。 CF_3OF は、通常、炭化水素化合物とは暴走的な反応が起こることから、炭素と水素とからなるエチレンとの

反応が進行するかどうかは明かでなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の事情を鑑みてなされたものである。本発明の目的は、前記問題点を解決し、比較的入手しやすく、或いは比較的合成が容易である原料を用いて、従来、低収率、低選択率でしか得られなかったモノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$) を収率よく且つ高選択率で製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、実用上有利な製造方法について鋭意研究を重ねた結果、該原料化合物のうちの2-フルオロエチルトリフルオロメチルエーテルあるいは $\text{CF}_3\text{OCHFCH}_2\text{F}$ と $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ との混合物を、紫外線や触媒を用いることなしに、エチレン又はトリフルオロエチレンとトリフルオロメチルハイポフルオライト (CF_3OF) との反応により、高収率でしかも高選択率で容易に製造することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、紫外線又は触媒を用いずに、エチレン又はトリフルオロエチレンあるいはこれらの混合物とトリフルオロメチルハイポフルオライト (CF_3OF) を反応させることを特徴とするモノ又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルの製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、エチレン又はトリフルオロエチレンとトリフルオロメチルハイポフルオライト (CF_3OF) とを反応させて、それぞれ2-フルオロエチルトリフルオロメチルエーテル又は1、2、2、2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルの混合物を合成する。なお、エチレンとトリフルオロエチレンとの任意の割合の混合物をトリフルオロメチルハイポフルオライトと反応させることにより上記のモノ及びテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルの混合物を得ることができる。

【0007】この反応に使用する反応原料も所望に応じて適宜不活性ガスや不活性溶媒等に希釈して用いてもよく、また本発明の目的を阻害しない範囲内で他の成分を含有していてもよい。例えば、前記エチレン及び／又はトリフルオロエチレンは、他のフルオロエチレン類との混合物として使用することもできる。反応温度は、通常、 $-150\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-100\sim 20^\circ\text{C}$ の範囲内に設定するのが適当である。反応温度があまり低すぎると十分な反応速度が得られないことがあり、一方、あまり高すぎると分解反応が多くなり、選択率が低下することがある。なお、この反応温度は、反応の進行度等に応じて適宜調整することが望ましい。反応は、一

定温度など種々の温度モードにより行うことができる。例えば、反応の進行度とともに低温から徐々に升温し、その後適当な温度で保持する方法なども好適に採用することができる。本発明の方法において、前記反応は紫外線を照射せずに又触媒を用いずに行う。なお、一般に、いわゆる無触媒下の熱反応においても、例えば、反応容器の器壁や中間体等が広い意味で触媒作用を及ぼすことが知られているが、本発明の方法においては、触媒をこのように広い意味に解釈すべきでない。

【0008】以上のようにして、工業原料として安価なエチレンやトリフルオロエチレンより、2-フルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、1、2、2、2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、1、1、2、2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルあるいはこれらの混合物を高収率で（例えば、75%以上の高収率）で、且つ高選択率で得ることができる。得られた上記のモノ又はテトラトリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルあるいはそれらの混合物は、そのまま或いは常法にしたがって、適宜所望の純度に精製して、パーフルオロエチルメチルエーテルの製造方法における原料或いは種々の利用分野に好適に利用することができる。なお、前記したように本発明の方法とパーフルオロエチルメチルエーテルの製造を組み合わせることにより、工業原料として安価なエチレンやトリフルオロエチレンあるいはこれらの混合物もしくはこれらのうちの少なくとも1種を含有するオレフィン類等の混合原料から工業的に有用なパーフルオロエチルメチルエーテルをより有利に製造することができる。

【0009】本発明で得られる目的生成物を原料として含むパーフルオロエチルメチルエーテルを製造する際には、一般式 $\text{CF}_3\text{OCH}_m\text{F}_n\text{CH}_j\text{F}_k$ (I)

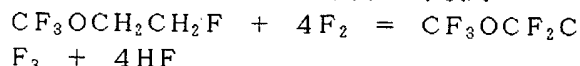
(式中、 m 及び n は、0、1又は2を示し、 j 及び k は、それぞれ、0、1、2又は3を示し、しかし、 $m+n=2$ 、 $j+k=3$ であり、かつ $m+j$ は0ではない。)で表される化合物を用いる。前記一般式(I)で表される化合物としては、エチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、2-フルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$)、1-フルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCHFCH}_3$)、1、1-ジフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CH}_3$)、1、2-ジフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCHFCH}_2\text{F}$)、2、2-ジフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CHF}_2$)、1、1、2-トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$)、1、2、2-トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCHFCHF}_2$)、2、2、2-トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$)、1、1、2、2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエー

テル($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$)及び1、2、2、2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル($\text{CF}_3\text{OCHFCF}_3$)を挙げることができる。これらの中でも、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCHFCF}_3$ などが好ましい。なお、これらは1種類単独で使用してもよく、2種類以上を混合物などとして併用してもよく、また、本発明の目的を阻害しない範囲内で他の成分との混合物として反応に供してもよい。また、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ と $\text{CF}_3\text{OCHFCF}_3$ との混合物及び $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ は、本発明の方法によって安価なエチレンやトリフルオロエチレンから効率よく製造することができる点などから特に好ましい。すなわち、所望に応じてパーフルオロメチレウエチルエーテルの製造方法と本発明の方法を組み合わせ、トリフルオロエチレンやエチレンとトリフルオロメチルハイポフルオライトから段階的反應或いは1段反應によって有利にパーフルオロエチルメチルエーテルを製造することが可能である。

【0010】この製造方法において、前記一般式で表される化合物との反応に使用するフッ素ガスは、無希釈のもであってもよく、不活性ガスによって希釈されたものであってもよく、又これらを併用するすることもできる。これらの不活性ガスとしては、この製造方法の目的を阻害しないものであれば、特に制限はない。通常、アルゴン、ヘリウム、窒素など或いはこれらの混合ガスが好適に使用される。フッ素ガスの希釈率としては特に制限はないが、通常、フッ素ガスを用いる場合には、フッ素ガスを例えば5～95容量%含有するものが好適に使用される。なお、これらのフッ素ガス又は不活性ガスで希釈されたフッ素ガスは、必要に応じて本発明の目的を阻害しない範囲内でさらに他の成分との混合物として使用してもよい。この製造方法においては、前記一般式で表される化合物とフッ素ガスとの反応からパーフルオロエチルメチルエーテルを製造する。この反応におけるフッ素ガスの使用割合としては、通常、基質(使用する一般式(I)で表される化合物の全体)の有する水素原子に対して、1当量以上、好ましくは1～1.5当量の範囲内に設定するのが好適である。この割合が上記範囲外であると、化学量論的に一方の反応原料が著しく過剰になり、未反応原料が多くなりプロセス上の効率が低下することがある。特に、1当量未満で反応を行うと未反応基質又は部分フルオロ化エチルトリフルオロメチルエーテルが反応混合物に多く残留し、反応効率が低下したり、目的生成物の分離精製が面倒になることがある。なお、フッ素ガスと基質の混合方法としては、特に制限はなく、所定の全量を同時に混合してもよく、適宜段階的に混合してもよいが、特に、一般式(I)で表される化合物のフッ素化の際のフッ素ガスと激しく反応する基質に対しては、使用するフッ素ガス量を反応の激しさや進行度を考慮して適宜数回に分けて反応系に供給する方法

が公的に採用され、この方法によって副反応を更に制御し、目的とするパーフルオロエチルメチルエーテルの収率をより向上させることができる。

【0011】反応温度は、通常、 $-150\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-100\sim 20^\circ\text{C}$ の範囲に設定するのが適当である。反応温度が高すぎると、十分な反応温度が得られないことがあり、一方、あまり高すぎると分解反応等の副反応等が多くなり選択率が低下することがある。なお、この反応温度は、反応の激しさや反応の進行度等に応じて適宜調節することが望ましい。反応は、一定温度など種々の温度モードにより行うことができるが、例えば、反応の進行度とともに低温から徐々に升温し、その後適当な温度で保持する方法なども好適に採用することができる。前記反応においては、例えば、次式



などのようにフッ化水素が生成する。前記反応は、フッ化水素吸収剤の存在下で行ってもよく、あるいは非存在下で行ってもよい。このフッ化水素吸収剤を使用することにより生成する(或いは原料に含まれる)フッ化水素を吸収して反応や生成物の分離をより効率的に行うことができる。このフッ化水素吸収剤としては、種々のものがあるが、具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等を挙げることができる。前記一般式で表される化合物とフッ素ガスとの反応は、通常、無触媒下で好適に行うことができるが、所望に応じて適当な触媒を使用してもよい。以上のようにしてパーフルオロエチルメチルエーテルを高い収率(例えば、85%以上という高収率)で、且つ高い選択率で効率よく合成することができる。得られたパーフルオロエチルメチルエーテルは常法にしたがって、反応混合物から分離、精製し、所望の純度の製品として利用することができる。また、未反応原料や部分フッ素化したフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル類等の他の成分は、必要に応じて、再度前記反応の成分として利用することができる。以上のようにして製造したパーフルオロエチルメチルエーテルは、冷媒や吸引麻酔剤をはじめとする各種の用途の化学品として利用することができる。

【0012】

【発明の効果】本発明の第2の方法によると、工業原料として安価なエチレンや、トリフルオロエチレンから、紫外線や触媒を用いることなく、パーフルオロエチルメチルエーテルの反応原料として有用なモノー又はテトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテルを高収率で且つ高選択率で効率よく製造することができる。さらに、第1の方法とだい2の方法を適宜組み合わせることにより、工業的に安価なエチレンや、トリフルオロエチレンから有利にパーフルオロエチルメチルエーテルを製造することができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

-194℃に冷却した反応器内にエチレン5mmolとCF₃OF 5mmolを仕込んだ。この反応容器を-153℃に冷却し、室温まで20時間かけて徐々に昇温した。反応混合物をトラップ温度を変化させて、分離精製すると、CF₃OCH₂CH₂F (トラップ温度-96℃)が、4.15mmol (収率89%)得られた。なお、得られた生成物の赤外吸収スペクトルは、既知の文献(J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1089)に示されているCF₃OCH₂CH₂Fの赤外吸収スペクトルに一致した。

【0014】実施例2

原料成分をエチレンに代えて、トリフルオロエチレンとしたほかは実施例8と同様にして行ったところ、CF₃OCHF₂CF₃とCF₃OCF₂CHF₂の混合物(混合比67:33、混合比は¹⁹F-核磁気共鳴スペクトルで決定した)が、75%の収率で得られた。なお、以下の理由から、生成物をCF₃OCHF₂CF₃とCF₃OCF₂CHF₂と決定した。得られた生成物の赤外吸収スペクトルには、C-H、C-O、C-F結合の吸収(3000、1430、1300、121250~1190、1170、1130、1110cm⁻¹)が観測され、測定した分子量もほぼ一致した(分析値185.4、計算値186.0)。また、¹⁹F-核磁気共鳴スペクトルは、以下に示したように、 δ (CFCI₃基準): 55.5、60.5、83.5ppmにCF₃OCHF₂CF₃とCF₃OCF₂CHF₂のトリフルオロメチル基のケミカルシフトが観測され、その他のケミカルシフトもCF₃OCHF₂CF₃とCF₃OCF₂CHF₂の構造を支持していた。

¹⁹F-核磁気共鳴スペクトル、 δ (CFCI₃):
55.5 (m, 3F, CF₃OCF₂CHF₂)、
60.5 (s, 3F, CF₃OCHF₂CF₃)、
83.5 (s, 3F, CF₃OCHF₂CF₃)、
90.0 (m, 2F, CF₃OCF₂CHF₂)、
136.0 (dd, 2F, J_{H-Fgem.}=65Hz
J_{H-Fvic.}=4Hz, CF₃OCF₂CHF₂)、
145.0 (dd, 1F, J_{H-Fgem.}=64Hz、
J_{H-Fvic.}=4Hz, CF₃OCHF₂CF₃)

【0015】参考例1

フッ化ナトリウム(10mmol)の入ったポリ(クロロトリフルオロエチレン)製反応容器を-194℃に冷却し、該容器内にCF₃OCH₂CF₃ 1mmolとフッ素ガス2.2mmolを加え、反応容器を-111℃に冷却し、室温までに徐々に20時間かけて昇温した。過剰量のフッ素ガスを排気した後、得られた反応混合物をトラップ温度を変化させて、分離精製すると、パーフ

ルオロエチルメチルエーテルが、0.94mmol (収率94%、トラップ温度-155℃)得られた。以下の分析により、生成物をパーフルオロエチルメチルエーテルと同定した。得られた生成物の赤外吸収スペクトルには、C-H領域の吸収が観測されず、又、C-O、C-F結合の吸収(1145、1310~1200、1220、1170、1110cm⁻¹)が観測され、測定した分子量も202.9と、パーフルオロエチルメチルエーテル(204.0)の分子量とはほぼ一致した。結果を表-1に示す。

【0016】参考例2

フッ化ナトリウムの使用量を20mmolに変えたほかは、参考例1と同様にして反応を行った。その結果を表-1に示す。

【0017】参考例3

フッ化ナトリウムを用いなかったほかは、参考例1と同様にして反応を行った。その結果を表-1に示す。

【0018】参考例4

基質をCF₃OCH₂CF₃に代えて、CF₃OCHF₂CF₃とCF₃OCF₂CHF₂の混合物(混合比67:33)としたほかは、参考例1と同様にして反応をおこなった。その結果を表-1に示す。

【0019】参考例5

フッ化ナトリウム(10mmol)の入ったステンレス製容器を-194℃に冷却し、該容器に、CF₃OCH₂CH₂F 1mmolと、フッ素ガス 0.85mmolを仕込んだ。反応容器を-111℃に冷却し、室温まで20時間かけて昇温した。その後、再び、反応容器を-194℃に冷却し、容器内にフッ素ガス0.86mmolを加え、前記と同様の反応条件で室温まで昇温した。以上の操作を繰り返し、フッ素ガスを全体で5.69mmolを仕込んだ。過剰量のフッ素ガスを排気した後、得られた反応混合物をトラップ温度を変化させて、分離精製すると、CF₃OCF₂CF₃が0.86mmol (収率85%、トラップ温度-153℃)得られた。結果を表-1に示す。

【0020】参考例6

基質をCF₃OCH₂CH₂Fに代えてCF₃OCH₂CHF₂とCF₃OCHF₂CH₂Fの混合物(混合比90:10)としたほかは参考例5と同様にして反応を行った。その結果を表-1に示す。

【0021】参考例7

フッ化ナトリウムを用いずに-194℃に冷却した反応容器にCF₃OCH₂CF₃ 1mmolを仕込んだ。反応容器を-70℃に冷却し、5mmolの希釈した60%のフッ素ガス(F23mmol/N22mmol)を仕込み、室温まで徐々に20時間かけて昇温した後、2日間室温で放置した。過剰のフッ素ガスを排気した後、反応混合物をトラップ温度を変化させて、分離精製すると、CF₃OCF₂CF₃ (トラップ温度-153℃)が

58%の収率で得られた。結果を表-1に示す。

【表1】

【0022】

	基質	フッ素ガス	反応温度	反応時間	Na F	収率 (%) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$
参考例 1	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$	2.2 mmol	-111℃～室温	20 h	10 mmol	94%
参考例 2	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$	2.2 mmol	-111℃～室温	20 h	20 mmol	93%
参考例 3	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$	2.2 mmol	-111℃～室温	20 h	0 mmol	94%
参考例 4	$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ (33%) CF_3OCHF_2 (67%)	1.1 mmol	-111℃～室温	20 h	10 mmol	94%
参考例 5	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	5.7 mmol	-194℃～室温	20 h	10 mmol	85%
参考例 6	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ (90%) $\text{CF}_3\text{OCHFCH}_2\text{F}$ (10%)	4.5 mmol	-194℃～室温	20 h	10 mmol	90%
参考例 7	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$	3.0 mmol (N_2 : 2.0 mmol)	-70℃～室温 室温	20 h 48 h	0 mmol	58%